

К расчету изменения работы выхода при адсорбции металлических атомов на полупроводниках

© С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 октября 2000 г. Принята к печати 22 ноября 2000 г.)

Для расчета изменения работы выхода $\Delta\phi$, вызванного адсорбцией металлических атомов на поверхности полупроводников, предложена простая модель, учитывающая как диполь-дипольное отталкивание адатомов, так и металлизацию адсорбированного слоя при больших покрытиях. Результаты расчета $\Delta\phi$ при адсорбции щелочных металлов на поверхности (001) кремния хорошо согласуются с данными эксперимента.

Работа выхода является одной из важнейших характеристик адсорбционной системы [1,2]. С теоретической точки зрения наибольший интерес представляет расчет изменения работы выхода $\Delta\phi$ при увеличении степени покрытия поверхности $\Theta = N_a/N_{ML}$ адатомами (N_a — концентрация адсорбированных атомов, N_{ML} — концентрация адатомов в монослое (ML)), позволяющий установить характер взаимодействия атомов в адсорбированном слое [3,4].

По сравнению со случаем адсорбции металлов на металлах [2,5] планомерное исследование адсорбции металлических атомов на полупроводниковых кристаллах началось сравнительно недавно. К настоящему времени достаточно полно изучена адсорбция щелочных металлов (alkali metals — AM) на поверхности (001) кремния (см., например, [6] и ссылки, приведенные там). Исследования [7–15] показали, что структура субмонослойных ($0 \leq \Theta \leq 1$) пленок AM весьма сложна и изменяется с ростом Θ . Более того, в системе AM/Si(001), помимо структурных переходов, имеют место и переходы металл–изолятор [14]. Несмотря на это, однако, зависимость $\Delta\phi(\Theta)$ имеет тот же характер, что и при адсорбции AM на тугоплавких подложках (ср., например, результаты работ [7,8,10,12,13] с экспериментальными данными, приведенными в [2,5]). Поэтому логично использовать подход, развитый для адсорбции металлов на металлах [16–18], и к полупроводниковым подложкам [19,20].

В настоящей работе предлагается простая модель, пригодная для расчета зависимости $\Delta\phi(\Theta)$ для системы AM/Si(001), которая игнорирует детали геометрии адсорбированного слоя, а учитывает лишь изменение поверхностной концентрации адатомов, т. е. только плотность адсорбированного слоя. Одновременно мы учтем, что с увеличением Θ квазиуровень адатома начинает уширяться в зону как за счет косвенного [21], так и прямого взаимодействия адатомов [22]. Это уширение может быть принято во внимание путем введения за-

висящей от степени покрытия Θ полуширины квазиуровня Γ :

$$\Gamma(\Theta) = \Gamma_0(1 + \gamma\Theta), \quad (1)$$

где γ — безразмерный коэффициент. Такой подход к учету размытия квазиуровня в зону уже был опробован нами в работах [23,24].¹

Рассмотрим атом, на внешней s -оболочке которого находится 1 электрон. В результате адсорбции вследствие возможности перехода электрона с адатома на подложку (или с подложки на адатом) число заполнения n становится отличным от 1 и адатом приобретает заряд $Z = 1 - n$. Зависимость Z от покрытия Θ может быть вычислено по формуле [16–18,20]:

$$Z(\Theta) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi\Theta^{3/2}Z(\Theta)}{\Gamma(\Theta)}, \quad (2)$$

$$\xi = 2e^2\lambda^2N_{ML}^{3/2}A.$$

Здесь Ω — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки; ξ — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов; 2λ — плечо поверхностного диполя, образованного адсорбированным атомом и его изображением в подложке (диэлектрической поправкой $(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 1)$, где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, пренебрегаем); $A \approx 10$ — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов.

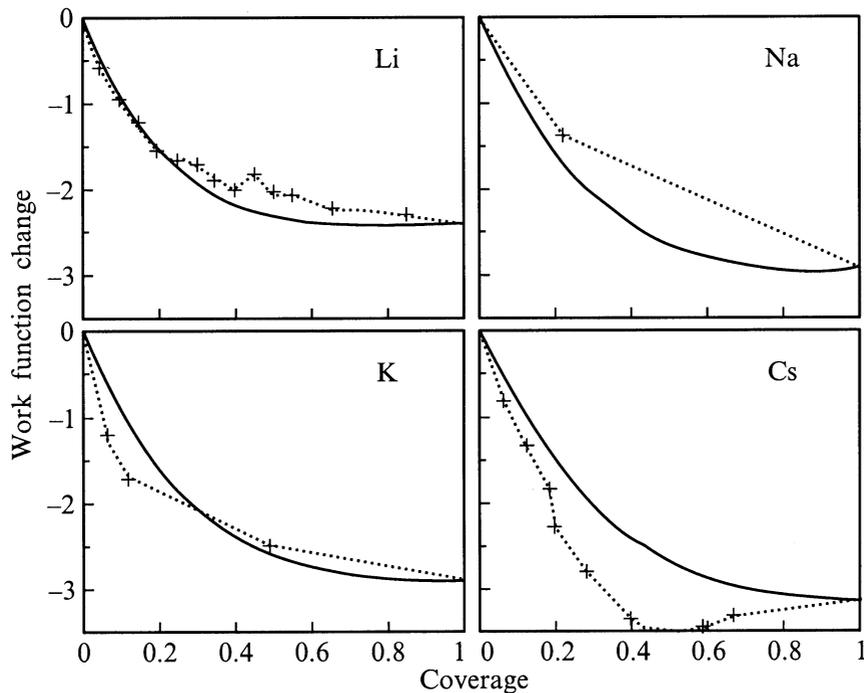
Изменение работы выхода $\Delta\phi$ определяется следующим образом [2,16,17]:

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z,$$

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (3)$$

Встает вопрос определения параметров модели. Для этого используем экспериментальные данные и начнем

¹ Приняв бесструктурную модель адсорбированного слоя, мы считаем, что местоположение адатома — величина случайная, и поэтому полагаем уширение квазиуровня пропорциональным первой степени покрытия (см. подробнее [23]).



Зависимости изменения работы выхода от степени покрытия. Сплошными линиями представлены результаты расчета, пунктирными линиями с "крестами" — экспериментальные данные.

с лития [10]. За величину λ примем полусумму ионного r_i и атомного r_a радиусов: $\lambda = (r_i + r_a)/2$, что отражает дробность заряда адатомов щелочных металлов. Коэффициент A положим равным 10. Будем считать, что покрытие в один монослой составляет $1 \text{ ML} = 6.78 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и достигается за время $t_{\text{ML}} = 10$ мин экспозиции (см. рис. 1 из работы [10]). Предположим также, что между покрытием Θ и временем экспозиции t существует прямая пропорциональность. Тогда, взяв из [10] значение $\Delta\phi(\Theta = 0.1) \approx 1 \text{ эВ}$ (при $t = 1$ мин), найдем из соотношения (3) $Z\lambda \approx 0.815$ и, так как $\lambda = 1.125 \text{ \AA}$ (данные по r_i и r_a взяты из [25]), получим $Z_0 \equiv Z(\Theta = 0) \approx 0.72$. Далее полагаем

$$\Omega = \Omega_0 + \Delta,$$

$$\Omega_0 = \phi - I, \quad \Delta = e^2/4\lambda. \quad (4)$$

Здесь I — энергия ионизации щелочного атома, $\phi = 4.85 \text{ эВ}$ — работа выхода на поверхности (001) кремния [25], Δ — кулоновский сдвиг квазиуровня адатома. Тогда значение полуширины квазиуровня при нулевых покрытиях Γ_0 может быть определено из соотношения

$$\Gamma_0 = \frac{\Omega}{\text{tg}\left(\frac{\pi}{2}Z_0\right)}, \quad (5)$$

что для Li дает величину 0.96 эВ .

Для определения коэффициента γ найдем $Z_{\text{ML}} \equiv Z(\Theta = 1)$, взяв из эксперимента [10] значение $\Delta\phi_{\text{ML}} \approx -2.35 \text{ эВ}$. Расчет дает $Z_{\text{ML}} \approx 0.17$. Теперь

из соотношения

$$\gamma = \frac{\Omega - \xi Z_{\text{ML}}}{\Gamma_0 \text{tg}\left(\frac{\pi}{2}Z_{\text{ML}}\right)} - 1 \quad (6)$$

находим $\gamma = 3.20$. Таким образом, мы определили все необходимые параметры для случая Li.

Параметры для Na, K и Cs могут быть найдены аналогичным образом (см. таблицу). Экспериментальные данные по адсорбции Na взяты из работы [9], по K — из [26,27]; по Cs — из [19]. Результаты расчетов, сопоставленные с экспериментальными данными, представлены на рисунке. Видно, что для лития и калия согласие хорошее, тогда как для натрия наши расчетные данные заметно ниже результатов работы [9], а для цезия, наоборот, выше, чем данные [19]. В целом, учитывая, что мы использовали крайне упрощенную модель, соответствие теории с опытом следует признать удовлетворительным.

Параметры модели (значения Ω_0 , Δ , ξ , Φ , Γ_0 даны в эВ)

Параметры	Li	Na	K	Cs
Ω_0	-0.49	-0.24	0.56	1.01
Δ	2.57	2.35	1.95	1.61
ξ	5.72	7.07	9.38	11.39
Φ	13.80	17.05	22.64	27.48
Γ_0	0.96	1.79	3.02	4.07
Z_0	0.72	0.59	0.44	0.36
Z_{ML}	0.17	0.18	0.13	0.13
γ	3.02	0.71	1.10	0.43

Проанализируем изменение параметров в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$. Рост параметра Ω_0 объясняется уменьшением энергии ионизации I в этом ряду. Убывание Δ и рост ξ и Φ связан с увеличением r_i и r_a (а следовательно, и λ) при переходе от лития к цезию. Уменьшение заряда Z_0 объясняется как ростом энергии квазиуровня Ω , так и увеличением его полуширины Γ_0 . Отметим, что если заряд Z_0 убывает при переходе от Li к Cs в 2 раза, то заряд Z_{ML} изменяется лишь на 25%. Связано это с тем обстоятельством, что в отличие от Γ_0 , возрастающего в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ в 4 раза, параметр $\Gamma_{\text{ML}} = \Gamma_0(1 + \gamma)$, равный 4.05, 3.05, 5.95 и 5.81 эВ для Li , Na , K и Cs соответственно, возрастает менее чем в 1.5 раза, что, совместно с увеличением Ω , сглаживает изменения Z_{ML} .

Для того чтобы понять закономерность изменения параметра γ , значения которого соотносятся друг с другом как 7.62 : 1.69 : 2.33 : 1 в ряду Li-Na-K-Cs , обратимся вновь к работе [23], где показано, что зонное уширение можно описать параметром

$$\eta = \frac{T_{\text{ML}}^2 \Gamma_0 \Omega}{(\Omega^2 + \Gamma_0^2)^2}, \quad (7)$$

где T_{ML} — двухцентровый интеграл взаимодействия s -орбиталей ближайших щелочных атомов в адсорбированном монослое, который мы принимаем пропорциональным d^{-2} , где d — расстояние между ближайшими соседями [28]. Расчет параметра η дает для ряда Li-Na-K-Cs следующее соотношение: 8.33 : 6.12 : 2.30 : 1. Таким образом, за исключением Na , получаем вполне удовлетворительное не только качественное, но и количественное соответствие. Причины столь большого расхождения для натрия не ясны.

Отметим, что в рамках стандартной модели адсорбции, основанной на применении гамильтониана Андерсона [29,30], полуширина квазиуровня изолированного адатома $\Gamma_0 \propto V^2 \rho_S$, где в нашем случае величина V должна представлять собой матричный элемент взаимодействия s -орбитали адатома с sp^3 -орбиталью подложки, ρ_S — плотность состояний субстрата. Ясно, что столь простая трактовка параметра Γ_0 здесь не проходит, хотя бы потому, что стандартная для металлических подложек аппроксимация плотности состояний $\rho_S = \text{const}$ в случае полупроводникового субстрата представляется чрезмерно упрощенной, так как при этом игнорируется щель, зоны поверхностных состояний и т.д. В дальнейшем мы предполагаем использовать предложенную здесь модель для описания других адсорбционных систем металл/полупроводник и, по мере накопления информации о параметре Γ_0 , дать ему соответствующую интерпретацию.

Отметим также, что как для нулевого, так и для монослойного покрытий положение квазиуровня адатома или центра зоны, сформированной адатомами, перекрывается с зоной проводимости кремния. Действительно, уровень сродства к электрону для Si равен 3.99 эВ [31], тогда как энергия уровней (отсчитываемая от уровня Ферми) в ряду Li-Na-K-Cs

есть соответственно: $\Omega = 2.08, 2.11, 2.51, 2.62$ эВ; $\Omega_{\text{ML}} \equiv \Omega - \xi Z_{\text{ML}} = 1.11, 0.84, 1.29, 1.14$ эВ. Вследствие такого перекрытия задача об адсорбции АМ на $\text{Si}(001)$ ничем в принципе не отличается от задачи об адсорбции на металле, где также квазиуровень (зона) адатома перекрывается с зоной проводимости субстрата.

Таким образом, в настоящей работе предложена простая модель, позволяющая вполне удовлетворительно описать изменение работы выхода системы, вызванное адсорбцией атомов щелочных металлов на кремнии.

Работа выполнена в рамках федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (грант № 4.5.99).

Список литературы

- [1] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация* (М., Наука, 1969).
- [2] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН, **122** (1), 125 (1977).
- [3] О.М. Браун. УФЖ. **23** (8), 1234 (1978).
- [4] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН, **157** (4), 631 (1989).
- [5] *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, ed. by H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl (Amsterdam, Elsevier, 1989).
- [6] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **42** (6), 1129 (2000).
- [7] M. Tikhov, G. Boishin, L. Surnev. Surf. Sci., **241** (1), 103 (1991).
- [8] L.S. Johansson, B. Reihl. Phys. Rev. B, **47** (3), 1401 (1993).
- [9] Y.-J. Ko, K.J. Chang, J.-Y. Yi. Phys. Rev. B, **51** (7), 4329 (1995).
- [10] C.Y. Kim, K.S. Shin, K.D. Lee, J.W. Chung. Surf. Sci., **324** (1), 8 (1995).
- [11] K.D. Lee, C.Y. Kim, J.W. Chung. Surf. Sci., **366** (3), L709 (1996).
- [12] Y.-C. Chao, L.S. Johansson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, **54** (8), 5901 (1996).
- [13] Y.-C. Chao, L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg. Phys. Rev. B, **55** (11), 7198 (1997).
- [14] K.D. Lee, J. Chung. Phys. Rev. B, **55** (19), 12906 (1997).
- [15] H. Hamamatsu, H.W. Yeom, T. Yokoyama, T. Kayama, T. Ohta. Phys. Rev. B, **57** (19), 11883 (1998).
- [16] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. C, **7** (15), 2630 (1974).
- [17] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **19** (11), 3376 (1977).
- [18] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **41** (9), 1543 (1999).
- [19] T. Kato, K. Ohtomi, M. Nakayama. Surf. Sci., **209** (1), 131 (1989).
- [20] S.Yu. Davydov. Appl. Surf. Sci., **140** (1), 58 (1999).
- [21] С.Ю. Давыдов. ФММ, **47** (3), 481 (1979).
- [22] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **20** (6), 1752 (1978).
- [23] S.Yu. Davydov. Surf. Sci., **407** (1-3), L652 (1998).
- [24] S.Yu. Davydov. Surf. Sci., **411** (1-3), L878 (1998).
- [25] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [26] H. Ishida, K. Terakura. Phys. Rev. B, **40** (17), 11519 (1989).
- [27] K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura, S. Blügel. Phys. Rev. B, **45** (7), 3469 (1992).
- [28] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983), т. 1.
- [29] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел* (М., Наука, 1967).

[30] *Теория хемосорбции*, под ред. Дж. Смита (М., Мир, 1983).

[31] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлейн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).

Редактор Т.А. Полянская

**On calculations of the work-function
change peculiar to adsorption of metallic
atoms on semiconductors**

S.Yu. Davydov, A.V. Pavlyk

St. Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia